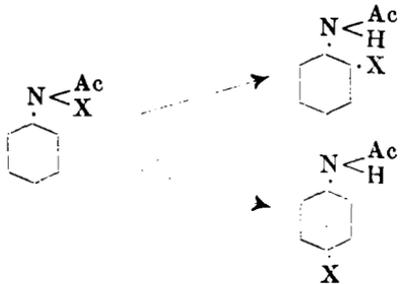


501. F. D. Chattaway, K. J. P. Orton und R. C. T. Evans:  
 Ueber substituirte Stickstoff-Chloride und -Bromide, welche  
 sich vom *o*-, *m*- und *p*-Nitroacetanilid herleiten.

(Eingegangen am 26. October.)

In früheren Mittheilungen<sup>1)</sup> haben wir die Stickstoff-Chloride und -Bromide einer Reihe von Aniliden beschrieben, welche sich von verschiedenen Chlor- und Brom-Anilinen, sowie von *o*- und *p*-Toluidin ableiten. Wir haben nunmehr die Chlor- und Brom-Amino-Derivate untersucht, die aus den drei Nitroacetaniliden erhältlich sind, um festzustellen, ob die Nitrogruppe irgend welchen Einfluss auf den Verlauf der charakteristischen intramolekularen Umlagerung ausübt, welche diese Verbindungen erleiden, d. h. auf die Wanderung des Halogenatoms vom Stickstoff zum *o*- oder *p*-Kohlenstoffatom des Ringes:



Als Resultat unserer Versuche ergab sich, dass die intermolekulare Umlagerung am glattesten verläuft, wenn man die Lösung des Chlor- oder Brom-Amino-Derivats in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. In dem Maasse, wie die Umlagerung fortschreitet, krystallisirt das substituirte Anilid aus, und zwar ist die Ausbeute praktisch quantitativ. Diese Methode erwies sich anwendbar auf alle von uns untersuchten Derivate des Acetanilids, in welchen die *m*- oder *p*-Stellung, sowie auch beide besetzt sind, und auf solche Bromamino-Derivate der Acetanilide, in welchen eine *o*- und die *p*-Stellung durch Halogene substituirte sind. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass die Chloraminoderivate der letzteren Art mit Eisessig im zugeschmolzenen Rohr auf Temperaturen von 130–140° erhitzt werden müssen. Die Ausbeute an 2.4.6-substituirtem Acetanilid ist unter diesen Bedingungen niemals quantitativ, aber immer noch zufriedenstellend.

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 75, 1047; 77, 134, 789, 797, 800; diese Berichte 32. 3573.

Die Derivate der *o*- und *p*-Acettoluide lagern sich in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur alle verhältnissmässig leicht um; auf diesem Wege können auch die Chloraminoderivate des 5-Chlor-*o*-acettoluids und des 3-Chlor-*p*-acettoluids, in welchen beiden Substanzen die Stellungen 2 und 4 des Ringes besetzt sind, in die betreffenden Dichlortoluide umgelagert werden.

Ist eine Nitrogruppe vorhanden, so vollzieht sich die intramolekulare Umlagerung schwieriger. Die Derivate des *m*- und *p*-Nitroacetanilids wandeln sich, wenn sie in Eisessiglösung bei der Temperatur des Laboratoriums stehen bleiben, nur sehr langsam in Chlornitroacetanilide um, während zu gleicher Zeit in beträchtlichem Umfange eine Hydrolyse Platz greift, als deren Producte die Stammsubstanzen auftreten. Acetylchloramino- und Acetylbromamino-*o*-Nitrobenzol lagern sich unter diesen Bedingungen nicht um; erwärmt man aber unter schwach angesäuertem Wasser, so lassen sich 2-Nitro-4-chlor-anilin, bezw. 2-Nitro-4-brom-anilin gewinnen.

Die Umlagerung dieser Chlor- und Brom-Amino-Derivate wird des Weiteren durch den Umstand complicirt, dass keine dieser Verbindungen, sobald eine Nitrogruppe vorhanden ist, im zugeschmolzenen Rohr weder für sich, noch mit Eisessig erhitzt werden kann, ohne dass tiefgreifende Zersetzungen eintreten. Dem zu Folge sind wir nicht im Stande gewesen, die Methode zur Darstellung des 2,6-Dichlor-4-nitro- oder 2,6-Dibrom-4-nitro-Acetanilids aus dem Acetylchloramino-2-chlor-4-nitrobenzol, bezw. Acetylbromamino-2-brom-4-nitrobenzol zu verwerthen.

#### Experimentelles.

Acetylchloramino-2-nitrobenzol,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NCl} \cdot \text{COCH}_3$ , scheidet sich aus, wenn überschüssige Chlorkalklösung zu einer Lösung von *o*-Nitroacetanilid in Eisessig hinzugefügt wird. Es krystallisirt aus einer Mischung von Chloroform und Petroläther in hellgelben, kurzen, vierseitigen, von Domen begrenzten Prismen, die bei  $80^\circ$  schmelzen. Das am Stickstoff haftende Halogen wurde bestimmt durch Titration der Jodmenge, welche aus einer angesäuerten Jodkaliumlösung durch die Verbindung in Freiheit gesetzt wurde.

0.3029 g Sbst.: 28.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$ . Ber. Cl (am Stickstoff) 16.52. Gef. Cl 16.67.

Selbst nach 10 Wochen veranlasste das Zufügen von Wasser zu der Eisessiglösung noch die Abscheidung von unverändertem Stickstoffchlorid. In dieser Stabilität gleicht die Substanz dem Acetylchloramino-*o*-chlorbenzol. Beim Lösen in verdünnter Essigsäure erfolgt schnell eine Hydrolyse, welche *o*-Nitroacetanilid vom Schmp.  $78^\circ$  liefert. Erwärmt man unter Wasser, dem 2—3 Tropfen Säure hinzugefügt wurden, so tritt Zersetzung ein; nach 2—3 Stdn.

war von dem ursprünglichen Chloramino-Derivat nichts mehr vorhanden. Das ölige Product, welches beim Abkühlen nur sehr langsam erstarrte, wurde mit warmer, concentrirter Salzsäure ausgezogen; aus dem Filtrat schied sich beim Verdünnen 2-Nitro-4-chloranilin in orangefarbenen Nadeln ab, die bei  $116^{\circ}$  schmolzen. Die saure Mutterlauge enthielt *o*-Nitranilin.

Acetylbromamino-2-nitrobenzol,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NBr} \cdot \text{COCH}_3$ , wurde erhalten durch Schütteln einer Chloroformlösung von *o*-Nitroacetanilid mit einer Lösung von unterbromiger Säure, der Kaliumbicarbonat hinzugefügt war. Aus Chloroform-Petroläther krystallisirt es in glänzenden, gelben, vierseitigen Prismen, die bei  $141^{\circ}$  schmelzen. Erhält man die Substanz kurze Zeit auf dieser Temperatur, so zersetzt sie sich unter Gasentwicklung.

0.3038 g Sbst.: 23.5 ccm  $\frac{2}{10}$ -Jodlösung.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}$ . Ber. Br (am Stickstoff) 30.86 Gef. Br 30.92.

In Essigsäure tritt unter Abgabe von Brom langsame Hydrolyse ein. Durch Erhitzen mit angesäuertem Wasser können 25–30 pCt. in 2-Nitro-4-brom-anilin vom Schmp.  $110^{\circ}$  umgewandelt werden.

Acetylchloramino-3-nitrobenzol,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NCl} \cdot \text{COCH}_3$ , wurde wie das entsprechende Derivat des *o*-Nitroacetanilids dargestellt. Es krystallisirte in schwach gelben, abgeflachten Prismen vom Schmp.  $102^{\circ}$ .

0.1988 g Sbst.: 0.132 g AgCl. — 0.2337 g Sbst.: 21.8 ccm  $\frac{2}{10}$ -Jodlösung.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$ . Ber. Cl (am Stickstoff) 16.52. Gef. Cl 16.42, 16.53.

Dieses Stickstoffchlorid erleidet die intramolekulare Umlagerung, wenn man seine Lösung in Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur 2 oder 3 Wochen stehen lässt. Das Product besteht dann aus einer Mischung von *m*-Nitroacetanilid (durch Hydrolyse entstanden), 3-Nitro-4-chloracetanilid und 3-Nitro-6-chloracetanilid. Durch Hydrolysiren und Umkrystallisiren der gewonnenen Aniline aus Benzol und Petroläther lässt sich eine kleine Menge 3-Nitro-6-chloranilin (Schmp.  $117^{\circ}$ ) isoliren. Um die relativen Beträge der beiden vorhandenen Nitrochloraniline festzustellen, wurde die Amino-gruppe durch Wasserstoff ersetzt und die Nitrochlorbenzole in die Chloraniline übergeführt. Die so gewonnenen *o*- und *p*-Chloraniline wurden durch Destilliren der sauren Lösung mit Wasserdampf getrennt. Das *o*-Chloranilin wurde in grösserer Menge erhalten, ein Beweis, dass in dem ursprünglichen Product der Umlagerung das 3-Nitro-4-chlor-acetanilid vorherrschend war.

Acetylbromamino-3-nitrobenzol,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NBr} \cdot \text{COCH}_3$ , bildet glänzende, gelbe, abgeflachte Prismen, die bei  $135$ – $136^{\circ}$  schmelzen.

0.3618 g Sbst.: 27.8 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung.

$C_8H_7O_3N_2Br$ . Ber. Br (am Stickstoff) 30.86. Gef. Br 30.72.

In Eisessiglösung wandelt die Verbindung sich innerhalb weniger Tage um. Als nach der Hydrolyse mittels Schwefelsäure im Dampfstrom destillirt wurde, schied die hinterbleibende saure Flüssigkeit beim Abkühlen feine Kryställchen ab, die bei  $130^\circ$  schmolzen und durch Acetylirein bei  $143^\circ$  schmelzendes Anilid lieferten. Diese Substanz war unzweifelhaft 3-Nitro-4-bromanilin. Im Destillat waren nur geringe Mengen von Anilinen vorhanden. Die Masse schmolz unscharf bei  $90^\circ$  und war augenscheinlich ein Gemisch. Reines 3-Nitro-6-bromanilin schmilzt bei  $140^\circ$ . Bei der directen Bromirung von *m*-Nitroacetanilid wird das *o*-Bromderivat nur in sehr geringer Menge erhalten.

Acetylchloramino-4-nitrobenzol,  $NO_2.C_6H_4.NCl.COCH_3$ ,  
krystallisirt in gelben Platten oder Prismen vom Schmp.  $110-111^\circ$ .

0.2782 g Sbst.: 0.1850 g AgCl. — 0.2643 g Sbst.: 24.9 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung.

$C_8H_7O_3N_2Cl$ . Ber. Cl (am Stickstoff) 16.52. Gef. Cl 16.44, 16.70.

Bleibt das Stickstoffchlorid in essigsaurer Lösung stehen, so wandeln sich etwa 50 pCt. desselben in 2-Chlor-4-nitroacetanilid vom Schmp.  $143^\circ$  um. Während dieser Umlagerung tritt auch eine ziemlich umfangreiche Hydrolyse ein und scheidet sich *p*-Nitroacetanilid ab, während das Chlorderivat in Lösung bleibt.

Erwärmt man mit sehr verdünnten Säuren, so wird die Hydrolyse zum Hauptvorgang, aber gleichzeitig bildet sich ein gewisser Betrag von 2-Chlor-4-nitroacetanilid.

Kocht man das Stickstoffchlorid mit Sodalösung, so wird es schnell in *p*-Nitroacetanilid übergeführt. Aus dem röthlichen Reactionproduct zieht Benzol auch eine kleine Menge 4.4'-Dinitroazobenzol aus.

Löst man das Acetylchloramino-4-nitrobenzol in wenig Alkohol, so tritt sofort der Geruch nach Aethylhypochlorit auf, und bald beginnen weisse Nadeln von regenerirtem *p*-Nitroacetanilid sich abzuscheiden. In verdünntem Alkohol vollzieht sich die Reaction nicht so schnell.

Acetylchloramino-2-chlor-4-nitrobenzol,  
 $NO_2.C_6H_3Cl.NCl.COCH_3$ ,

bildet hellgelbe, abgeflachte, reguläre Prismen vom Schmp.  $106^\circ$ .

0.2478 g Sbst.: 20 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung.

$C_8H_6O_3N_2Cl_2$ . Ber. Cl (am Stickstoff) 14.23. Gef. Cl 14.30.

Es gelang unter keinen Umständen, die Substanz in 2.6-Dichlor-4-nitroacetanilid umzulagern.

Acetylchloramino-2.6-dichlor-4-nitro-benzol,  
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{NCl} \cdot \text{COCH}_3$ ,

krystallisirt aus Chloroform und Petroläther in ganz hellgelben, vierseitigen Prismen, die häufig von Domen begrenzt sind und bei  $103^\circ$  schmelzen.

0.2576 g Subst.: 18.1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung.

$\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}_3$ . Ber. Cl (am Stickstoff) 12.50. Gef. Cl 12.45.

Acetylbromamino-4-nitrobenzol,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NBr} \cdot \text{COCH}_3$ ,  
 bildet glänzende, gelbe Prismen, die bei  $148^\circ$  schmelzen.

0.2359 g Subst.: 18.2 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}$ . Ber. Br (am Stickstoff) 30.86. Gef. Br 30.84.

Die Lösung in Eisessig zersetzt sich innerhalb weniger Tage; unter Abgabe von Brom wird als Product der Hydrolyse *p*-Nitroacetanilid abgeschieden, während die Mutterlauge 2-Brom-4-nitroacetanilid vom Schmp.  $129^\circ$ <sup>1)</sup> enthält, dessen Menge mehr als 50 pCt. des ursprünglichen Stickstoffbromids beträgt.

Acetylbromamino-2-brom-4-nitro-benzol,  
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{NBr} \cdot \text{COCH}_3$ ,

krystallisirt in hellgelben, verzwilligten Prismen, die bei  $151^\circ$  unter Zersetzung schmelzen.

0.3412 g Subst.: 20.2 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung.

$\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}_2$ . Ber. Br (am Stickstoff) 23.65. Gef. Br 23.67.

Acetylbromamino-2.6-dibrom-4-nitro-benzol,  
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \cdot \text{NBr} \cdot \text{COCH}_3$ ,

bildet kleine, unregelmässige Prismen von hellgelber Farbe, die bei  $156^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Erhält man die Substanz bei der Schmelztemperatur, so schäumt sie auf und verwandelt sich in eine theerige Masse.

0.3832 g Subst.: 18.4 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung.

$\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}_3$ . Ber. Br (am Stickstoff) 19.17. Gef. Br 19.20.

Nitrirung des *o*- und *p*-Chloranilins.

Im Verlaufe dieser Untersuchung hatten wir zu Vergleichszwecken mehrere Nitroderivate der obigen Aniline darzustellen; wir fanden, dass die folgenden Methoden gute Ausbeuten an leicht zu reinigenden Producten geben:

Beilstein und Kurbatow<sup>2)</sup> nitrirten *o*-Chloracetanilid mit einer Mischung von 15 Thln. Salpetersäure und 20 Thln. Schwefelsäure. Als Hauptproduct erhielten sie 2-Chlor-5-nitroacetanilid, neben geringen Mengen von 2-Chlor-4-nitroacetanilid.

Wir fanden, dass Letzteres leicht zu erhalten ist, wenn man *o*-Chloracetanilid bei  $0^\circ$  mit rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1.52) behandelt. Das Anilid ist nach einmaligem Umkrystallisiren

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 2398.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 182, 98.

aus Alkohol rein und schmilzt dann bei 143°. Die Hydrolyse gab das zugehörige Anilin vom Schmp. 107°.

Wird *o*-Chloranilin nach der Methode von Nölting und Collin<sup>1)</sup> nitriert, d. h. durch Zufügen der berechneten Menge Salpetersäure (spec. Gew. 1.5), welche in überschüssiger Schwefelsäure gelöst ist, zu einer eiskalten Lösung des *o*-Chloranilins in seinem 10-fachen Gewicht Schwefelsäure, so bildet sich ausschliesslich 2-Chlor-5-nitro-anilin. Man giesst die saure Lösung des Reactionsproductes auf Eis und neutralisirt mit Ammoniak. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Benzol + Ligroin wird das Anilin rein erhalten und zeigt dann den Schmp. 117°.

2-Nitro-4-chlor-acetanilid,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_3$ .

Beilstein und Kurbatow (l. c.) nitrierten *p*-Chloracetanilid mit rauchender Salpetersäure, isolirten aber das Anilid nicht. In reinem Zustand ist das 2-Nitro-4-chlor-acetanilid durch einmaliges Umkrystallisiren des Nitirungsproductes aus Alkohol erhältlich, aus welchem Solvens es sich in glänzenden, gelben Nadeln vom Schmp. 104° abscheidet.

0.2089 g Sbst.: 0.1378 g AgCl.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$ . Ber. Cl 16.52. Gef. Cl 16.31.

Es löst sich leicht in heisser, concentrirter Kalilauge unter sofortiger Verseifung zu dem bei 116° schmelzenden 2-Nitro-4-chlor-anilin.

3-Nitro-4-chlor-acetanilid,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_3$ , wurde von Claus und Stiebel<sup>2)</sup> durch Nitriren von *p*-Chloranilin nach der Methode von Nölting und Collin gewonnen. Wir fanden, dass das Anilin leicht gereinigt werden kann durch Extrahiren des Nitirungsproductes mit Salzsäure, Fällen mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus Wasser. Es scheidet sich alsdann in gelben, abgeflachten Prismen von 5—6 cm Länge ab, welche bei 103° schmelzen. Beim Acetyliren bildet sich ein Anilid, welches aus Alkohol in langen, schwach gelben Nadeln krystallisirt, die bei 145° schmelzen.

0.1498 g Sbst.: 0.1003 g AgCl.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$ . Ber. Cl 16.52. Gef. Cl 16.55.

Claus und Stiebel beschreiben ein von ihnen nicht analysirtes Anilid, das den Schmp. 99—100° besass.

Chem. Laborat. St. Bartholomews Hospital and College. London.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 266.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 1379.